Ueber die

# Einwirkung von Nitrobenzol auf Monoketone bei Gegenwart von Natriumalkylat.

---

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.


Vorgelegt von

**Diplom-Ingenieur**

**Georg Surabekoff**

aus **Astrachan.**


Referent:

**Prof. Dr. Andreas Lipp.**

Korreferent:

**Prof. Dr. Wilh. Muthmann.**

Tag der mündlichen Prüfung: 3. März 1909.


**München.**

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

**1909.**

Ueber die

# Einwirkung von Nitrobenzol auf Monoketone bei Gegenwart von Natriumalkylat.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LIBR. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
**Diplom-Ingenieur**
**Georg Surabekoff**
aus **Astrachan.**

Referent:
**Prof. Dr. Andreas Lipp.**

Korreferent:
**Prof. Dr. Wilh. Muthmann.**

Tag der mündlichen Prüfung: 3. März 1909.

**München.**
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
**1909.**

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0100

Meiner lieben Mutter

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht dem Vorstande des genannten Instituts, Herrrn Prof. Dr. Andreas Lipp für das mir in jeder Hinsicht erteilte Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Georg Rohde, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, spreche ich meinen innigsten Dank aus.

Bei der Einwirkung von Natriumaethylat und Amylnitrit auf Methylchinotoxin zum Zwecke der Darstellung einer Isonitrosoverbindung des letzteren erhielten Rohde und Schwab[1]) neben dem Hauptprodukt in einer Menge von ungefähr 10% noch einen zweiten Körper, der im Gegensatz zu dem Isonitrosomethylchinotoxin aus seiner alkalisch-wässerigen Lösung nicht durch Kohlensäure, sondern erst auf Zufügung von verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure gefällt wurde. Die Untersuchung dieser Substanz durch Rohde und Antonaz[2]) hat ergeben, dass dieselbe nichts anderes ist, als Chininsäure, welche auf oxydativem Wege durch die Einwirkung des Amylnitrits auf Methylchinotoxinnatrium entstanden ist. Dass dieser Process kein sekundärer ist, haben Rohde und Antonaz in der Weise bewiesen, dass sie bei Gegenwart von Natriumaethylat Amylnitrit auf schon nitrosiertes Methylchinotoxin einwirken liessen und zeigten, dass hierbei keine Aufspaltung unter Bildung von Chininsäure statthat. Dann haben sie sich die Frage gestellt, ob diese Reaction durch Anwendung eines anderen Oxydationsmittels an Stelle des Amylnitrits nicht glatter hervorgerufen wäre, und fanden ein solches nach langem Suchen im Nitrobenzol. Bei Anwendung dieses Oxydationsmittels auf Methylchinotoxin bei Gegenwart von Natriumaethylat tritt die Reaction von selbst nach einigen Minuten unter starker Temperaturerhöhung ein und bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes erhielt man Chininsäure in quantitativer Ausbeute. Was jedoch aus der zweiten Hälfte, der Piperidinhälfte des Methylchinotoxins, bei dieser oxydativen Spaltung wird, konnten sie trotz vieler Bemühungen

[1]) Ber. 38. 317. (1905.)
[2]) Ber. 40. 2331. (1907.)

nicht feststellen, da das Reactionsprodukt, das dieser zweiten Hälfte entsprach, aus einer harzigen Masse bestand, aus welcher irgend welche einheitlichen Substanzen nicht zu isolieren waren. Der Versuch wurde dann mit Chinotoxin und Cinchotoxin unter gleichen Bedingungen ausgeführt und auch hier kamen sie zu ganz analogen Resultaten.

Es ist nun ohne weiteres klar, dass diese auffallende Wirkung des Nitrobenzols Methylchinotoxin, Chinotoxin und Cinchonin bei Gegenwart von Natriumaethylat quantitativ zu spalten, auf den Gedanken bringen musste, diese Reaction auf andere Ketone zu übertragen, um dabei folgendes festzustellen:

1. Ist das Nitrobenzol im Stande, andere Monoketone in analoger Weise zu spalten?

2. Ist es möglich, falls dieses zutrifft, auch über die Produkte aus der zweiten Hälfte Aufschluss zu erhalten?

Dieses Studium war die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit.

# I. Versuche mit Ketonen der allgemeinen Formel: Ar. CO. $C_nH_{2n+1}$ .

### Versuch mit Acetophenon.

Als erstes Beispiel für das Studium der oxydativen Spaltung der Monoketone der Form R.CO.Cn $H_{2n+1}$ durch Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumaethylat habe ich Acetophenon gewählt, weil dieser Körper von den in Rede stehenden Ketonen am leichtesten zugänglich ist und ausserdem Säuren liefern sollte, welche leicht zu identificieren sind.

Zur Ausführung des Versuches wurden in einem Rundkolben mit Rückflusskühler, dessen oberes Ende zur Vermeidung der Anziehung von Wasser und Kohlensäure aus der Luft ein mit Chlorcalcium und festem Kali gefülltes Rohr trug, 2 gr. metallisches Natrium (1 Atom berechnet auf 1 Mol. Acetophenon) in etwa 35 gr. absol. Alkohol gelöst und dazu 10 gr. Acetophenon zugegeben. Diese gelblich gefärbte Flüssigkeit kühlte ich mit Eis auf $0^0$ und gab zu ihr die berechnete Menge gleichfalls auf $0^0$ abgekühltes Nitrobenzol (20,5 gr. = 2 Mol.). Bei der Berechnung des letzteren wurde angenommen, dass es zu Azoxybenzol reduciert wird. Diese Annahme, hat sich, wie ich gleich hier bemerken möchte, allerdings schon nach dem ersten Versuche nicht als völlig correkt erwiesen, trotzdem wurde jedoch, um stets genügendes Oxydationsmittel zu haben und um die Versuche einheitlich durchzuführen, für die Berechnung des Nitrobenzols an dieser Voraussetzung festgehalten.

Auf Zusatz des Nitrobenzols färbte sich die Flüssigkeit gelblich rot und bald darauf stieg die Temperatur auf $2^0$. Das Reaktionsgemisch wurde während des ersten Tages gut

mit Eis gekühlt und dann vier Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich am Boden des Gefässes in reichlicher Menge ein krystallisierter Körper abgeschieden und die überstehende Flüssigkeit eine tiefrote Farbe angenommen. Der krystallisierte Niederschlag wurde an der Saugpumpe abfiltriert und mit etwas Alkohohol nachgewaschen, die alkoholische Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Es ging zuerst Alkohol, dann bei 74° und 5 mm. Druck eine gelbe ölige Flüssigkeit über; im Kolben blieb ein braun gefärbter halbfester Rückstand, der sehr starken Geruch nach Isonitril besass.

### I. Untersuchung des krystallinischen Niederschlages.

Derselbe erwies sich als in Alkohol fast völlig unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reagierte stark alkalisch. Beim Behandeln einer Probe mit verdünnter Salzsäure entwich zuerst unter Aufbrausen reichlich Kohlensäure, dann fiel ein schöner weisser Körper aus, der einen Schmpt. von 121° besass. Dass hier eine Säure und zwar Benzoësäure vorlag, war nicht zu bezweifeln. Ausser dem Schmelzpunkt und dem sauren Charakter des Körpers, sprach auch der Geruch beim Erhitzen mit Wasser im Reagensrohr für diese Säure. Es wurde nunmehr die Hauptportion der alkalisch-wässerigen Lösung verarbeitet. Da dieselbe gelblich gefärbt war, so wurde sie zunächst mit Tierkohle gekocht, dann eingeengt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel die Benzoësäure in reichlicher Menge aus. Nachdem sie im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet war, wog sie 6 gr., während theoretisch 10,1 gr. hätten erhalten werden müssen. Im Filtrate der Benzoësäure sind, wie specielle Untersuchungen ergeben haben, keine weiteren Säuren vorhanden, insbesondere nicht Ameisensäure, die durch Oxydation der Methylgruppe hätte entstehen können. Da nun beim Ansäuern der alkalisch-wässerigen Lösung, wie oben angegeben wurde, sehr reichliche Mengen von Kohlensäure entwickelt werden, so wird es sehr wahrscheinlich, dass die Methylgruppe des Acetophenons unter den Bedingungen des Versuches bis zu Kohlensäure oxydiert wird.

## II. Untersuchung des bei der Vacuumdestillation erhaltenen Oeles.

Dieses Oel, dessen Menge 8,5 gr. betrug, habe ich in Aether aufgelöst und zur Isolierung von etwa aus dem Nitrobenzol durch weitergehende Reduktion gebildetem Anilin mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen der salzsauren Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Trockne hinterblieben 1,5 gr. einer farblosen krystallisierten Substanz, die bei 192° schmolz und sich bei der Untersuchung als salzsaures Anilin erwies. Daraus geht hervor, dass bei der Reaction das Nitrobenzol tatsächlich teilweise bis zu Anilin reduciert wird.

In der ätherischen Lösung mussten das nicht in Reaction getretene Acetophenon und Nitrobenzol vorhanden sein. Um diese von einander zu trennen, habe ich den Aether abdestilliert und den Rückstand zur Reduktion des Nitrobenzols mit Zinn und concentrierter Salzsäure behandelt. Beim Durchleiten von Wasserdampf durch die saure Flüssigkeit ging tatsächlich Acetophenon über, welches nach der Isolierung in einer Menge von 1 gr. vorlag. Um das durch die Reduktion mit Zinn und Salzsäure gebildete Anilin frei zu machen, habe ich die saure Flüssigkeit mit überschüssiger Natronlauge versetzt und nochmals der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach dem Ansäuren des Destillates mit Salzsäure und Abdampfen auf dem Wasserbade zur Trockne bekam ich 6,5 gr. salzsaures Anilin vom Schmpt. 192°. Die aus dem öligen Destillat von der Vacuumdestillation erhaltenen Produkte sind hiernach:

| | | |
|---|---|---|
| 1,5 gr. salzsaures Anilin | entsprechend | 1,07 gr. Anilin |
| 1,0 gr. Acetophenon | ,, | 1,0 gr. Acetophenon |
| 6,5 gr. salzsaures Anilin | ,, | 6,18 gr. Nitrobenzol |
| | Summe | 8,25 gr. |

Da die Menge des verarbeiteten Destillates 8,5 gr. betrug, kommen andere Bestandteile nicht in Betracht.

III. Untersuchung des Destillationsrückstandes.

Derselbe wurde zunächst mit überschüssigem Aether behandelt. Dabei schied sich keine in Betracht kommende Menge von benzoësaurem Natron ab. Die ätherische Flüssigkeit wurde dann mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Beim Durchleiten von Wasserdampf durch die saure Flüssigkeit ging ein sauer reagierendes nach Isonitril riechendes Destillat über; es gelang jedoch nicht die Natur des sauren Prinzips zu ermitteln. Vielleicht lagen Spuren von Ameisensäure vor, die durch Verseifung von Isonitril entstanden waren. Nach dem Versetzen des Kolbeninhaltes mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und nochmaligem Durchleiten von Wasserdampf ging Anilin über, das als salzsaures Salz 1,0 gr. wog.

Im Kolben blieb ein braunes festes Harz, etwa 2,5 gr., zurück, das nicht weiter zerlegt werden konnte.

Die alkalische Flüssigkeit, aus der das Anilin abgetrieben war, wurde gut mit Aether ausgeschüttelt, um eventuell noch vorhandene nicht mit Wasserdampf flüchtige Basen zu isolieren. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb eine pechartige Masse, etwa 0,5 gr. Sie wurde, um die Basen in löslicher Form zu erhalten, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und heiss filtriert. Beim Versetzen des Filtrates mit Natronlauge schied sich ein weisser Niederschlag ab, der aus heissem Wasser in sehr schönen glänzenden Blättchen krystallisiert erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 120—121°. Die weitere Untersuchung ergab das Vorliegen von Benzidin. Beim Versetzen der wässerigen Lösung der Base mit Chlorkalklösung schied sich ein roter Niederschlag ab, der in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol aber löslich war. Ausserdem gab die Base kleine glänzende, in heissem Wasser unlösliche, schuppenartige Kryställchen von schwefelsaurem Salz. Die Bildung des Benzidins muss auf ursprünglich vorhanden gewesenes Azoxybenzol, Azobenzol oder Hydrazobenzol zurückgeführt werden.

Zum Schluss dieses Versuches sei noch erwähnt, dass mich die starke Harzbildung bei demselben anfänglich veran-

lasste, die Harzbildung dadurch zu beseitigen, dass ich zu Beginn der Reaction kühlte. Da sich jedoch zeigte, dass die Harzbildung hierdurch nicht vermieden wird, so führte ich alle weiteren Versuche bei gewöhnlicher Temperatur durch.

**Versuch mit Aethylphenylketon.**

Als zweiten Repräsentanten der Ketone von der allgemeinen Formel $R.CO.CH_2.Alph.$ wählte ich das nächste Glied der homologen Reihe: Aethylphenylketon. Macht man die Voraussetzung, dass die oxydative Spaltung der Ketone unter dem Einfluss von Natriumaethylat und Nitrobenzol in der Weise zu Stande kommt, dass sich primär das Keton enolisiert, und die gebildete Doppelbindung der Angriffspunkt der oxydativen Wirkung des Nitrobenzols ist[1]), so sollten aus Aethylphenylketon Benzoësäure und Acetaldehyd, bezw. Umwandlungsprodukte des letzteren, entstehen:

I. $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_3 \rightarrow C_6H_5 . C(OH) = CH . CH_3$

II. $3\, C_6H_5 . C(OH) = CH . CH_3 + 3O_2$
$= 3\, C_6H_5 . COOH + 3\, \overset{H}{O}\!>\!C . CH_3$

III. $x\, \overset{H}{O}\!>\!C . CH_3 \rightarrow$ Umwandlungsprodukte,

oder Benzoësäure und Essigsäure:

$2\, C_6H_5 . C(OH) = CH . CH_3 + 3O_2$
$= 2C_6H_5 . COOH + 2CH_3 . COOH.$

Der Versuch wurde mit 10 gr. Aethylphenylketon bei Zimmertemperatur ausgeführt. An den Rückflusskühler wurde ein Reagensglas mit ammoniakalischer Silberlösung angeschlossen, um Acetaldehyd, wenn dieser, etwa partiell, als solcher auftreten sollte, nachweisen zu können. Zu der alkoholischen Lösung von Aethylphenylketon und der auf 1 Atom Natrium berechneten Menge des Natriumäthylats (1,7 gr. Na in 30 gr. Alkohol) wurden 18,5 gr. Nitrobenzo von derselben Temperatur (21°) zugesetzt; dabei sank die

[1]) Vergl. Rohde und Andonaz, Ber. 40. 2331. (1907).

Temperatur bis 18° und die Flüssigkeit färbte sich tiefrot. Nach 5 Minuten stieg die Temperatur wieder auf 21°, dann sehr rasch, während 7 Minuten, auf 50° und hierauf fast momentan auf 100°, wobei ein starkes Aufkochen der Flüssigkeit stattfand. Gleichzeitig schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde sich selbst überlassen und, nachdem es nach zwei Stunden wieder die Zimmertemperatur angenommen hatte, verarbeitet.

Der krystallinische Niederschlag wurde von der überstehenden Flüssigkeit an der Saugpumpe abfiltriert und mit etwas absolutem Alkohol nachgewaschen. Nach dem Lösen in viel Wasser, Auskochen mit Tierkohle, Abfiltrieren und Einengen, wurde die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert. Dabei fiel ein weisser krystallisierter Niederschlag aus, dessen Menge 3,5 gr. betrug und der durch den Schmpt. 121° und die charakteristischen Reaktionen der Benzoësäure, mit Sicherheit als diese nachgewiesen werden konnte. Theoretische Menge 9,1 gr. Durch das schwefelsaure Filtrat leitete ich, um etwa vorhandene Essigsäure zu isolieren, Wasserdampf hindurch. Es ging ein sauer reagierendes Destillat über, welches mit Sodalösung genau neutralisiert zur Trockne abgedampft wurde. Die zurückgebliebene weisse Salzmasse betrug etwa 1,0 gr. und zeigte deutliche Reactionen auf Essigsäure. Beim Freimachen mit verdünnter Schwefelsäure trat charakteristischer Essigsäuregeruch, beim Erwärmen mit Alkohol und concentrierter Schwefelsäure der von Essigester auf. Die vom Niederschlag abfiltrierte alkoholische Flüssigkeit wurde im Vacuum vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Aether aufgenommen und von geringen Mengen noch ausgefallenem Salz abfiltriert. Nach einwöchentlichem Stehen schied sich aus dem Aether eine harzige Masse ab, die sich nun nicht mehr in Aether löste. Die davon abfiltrierte aetherische Flüssigkeit schüttelte ich mehrmals mit verdünnter Salzsäure durch. Nach dem Abdampfen der salzsauren Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne blieb ein schwach braungefärbter Rückstand von salzsaurem Anilin, welcher 4 gr. wog (Schmpt. 190°). Von

der aetherischen Lösung wurde der Aether abdestilliert und der Rücksand mit Zinn und concentrierter Salzsäure reduciert. Beim Durchleiten von Wasserdampf durch die salzsaure Flüssigkeit ging unverändertes Aethylphenylketon über, welches nach der Reinigung 1,5 gr. wog. Die im Destillationsgefäss zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt und nochmals einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Auf diese Weise wurde das aus dem Nitrobenzol entstandene Anilin erhalten. Es wog, als salzsaures Salz bestimmt, 8,5 gr.

Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde, nachdem sie mit Salzsäure angesäuert war, das Zinn bei 80° durch Schwefelwasserstoff gefällt. Im Filtrate konnte ich Benzidin mit Sicherheit nachweisen. Schmpt. 121°. Auf die Verarbeitung der harzigen Nebenprodukte wurde verzichtet (Vergl. S. 12).

Während es mir bei diesem Versuch gelungen ist, als Umwandlungsprodukt der Aethylgruppe des Aethylphenylketons, Essigsäure, wenn auch nur in geringen Mengen (gefunden 0,44 gr. Essigsäure, berechnet 4,5 gr.), nachzuweisen und zu isolieren, konnte ich Acetaldehyd nicht fassen. Die eingeschaltete ammoniakalische Silberlösung wurde nicht reduciert. An und für sich ist es ja auch unwahrscheinlich, dass Acetaldehyd, falls er bei der Reaction als Spaltungsprodukt gebildet wird, in Gegenwart des condensierend wirkenden Natriumäthylates, als solcher frei wird. Vielleicht ist die beobachtete Harzbildung, wenigstens teilweise auf die intermediäre Bildung von Acetaldehyd zurückzuführen.

### Versuch mit Propylphenylketon.

Für den dritten Versuch mit Monoketonen vom Typus $R.CO.CH_2.Alph.$ diente mir Propylphenylketon. Dieses Keton habe ich nach der Vorschrift von Sorge[1]) mittelst der Friedel-Crafft'schen Reaction durch Einwirkung von Benzol auf Buttersäurechlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt. Auf 79 gr. Butyryl-

[1]) Ber. 35. 1073. (1902); vergl. auch Perrier, Ber. 33. 815. (1900).

chlorid wurden 100 gr. Aluminiumchlorid und 59 gr. Benzol angewendet. Beim Eintragen von Benzol in die Doppelverbindung von $C_3H_7 . CO . Cl . AlCl_3$ fand ein Aufkochen statt. Dann wurde das Reactionsgemisch am Rückflusskühler so lange auf dem Wasserbade bis 70° erhitzt, bis die Salzsäuregasentwicklung aufgehört hatte, wofür etwa drei Stunden nötig waren. Nach dem Abdestillieren vom Schwefelkohlenstoff wurde das Reactionsprodukt in einen Kolben, in welchem sich Schnee befand, eingetragen; nach der Zersetzung wurde das Propylphenylketon mit Wasserdampf übergetrieben, mit Aether aufgenommen, getrocknet und fraktioniert. Sdpt. 220—222°.

Da die Reduktion des Nitrobenzols zu Azoxybenzol mitttelst Natriumäthylat von Schmierenbildung begleitet ist[1]), dagegen bei der Anwendung von Natriummethylat diese üble Erscheinung vollkommen vermieden werden kann[2]), wendete ich bei sämmtlichen folgenden Versuchen an Stelle des Natriumäthylats Natriummethylat an. Obwohl ich auch hierdurch die Harzbildung nur teilweise beseitigen konnte, war die Verarbeitung der gebildeten Produkte doch viel angenehmer, auch trat der Isonitrilgeruch nicht in demselben Grade auf, wie bei früheren Versuchen.

I. Versuch:

Zu der Lösung der berechneten Mengen Propylphenylketon und Natriummethylat in Methylalkohol (10 gr. Propylphenylketon, 1,6 gr. Natrium, etwa 40 gr. Methylalkohol) wurden 16 gr. Nitrobenzol (= 2 Mol.) von derselben Temperatur zugesetzt. Die Flüssigkeit nahm dabei tiefrote Farbe an, eine Temperatursteigerung wurde jedoch nicht beobachtet; erst nach einiger Zeit (etwa 2 Stunden) konnte man feststellen, dass die Temperatur des Kolbeninhaltes um 2° höher als die umgebende Zimmertemperatur war.

Das Reaktionsgemisch wurde sich selbst überlassen und nach einigen Tagen in der üblichen Weise verarbeitet. Ich bekam (vergl. die früheren Versuche) 4,5 gr. reine Benzoë-

[1]) Schultz, Ann. 207. 328. (1881).
[2]) Klinger, Ber. 15. 866. (1882).

säure vom Schmpt. 121° (theoretisch 8,2 gr.). Durch das schwefelsaure Filtrat von der Benzoësäure wurde Wasserdampf durchgeleitet in der Hoffnung, Propionsäure isolieren zu können. Es ging ein schwach sauer reagierendes Destillat über, welches nach dem Neutralisieren mit Sodalösung zur Trockne abgedampft wurde. In der Schale blieb eine ganz kleine Menge von Salz zurück, von dem aber wegen seiner Geringfügigkeit nicht festgestellt werden konnte, ob es propionsaures Salz war.

II. Versuch:

Der zweite Versuch wurde mit denselben Mengen von Propylphenylketon und Nitrobenzol, aber mit 3,2 gr. (= 2 Atome) Natrium und 50 gr. Methylalkohol angesetzt. Auch bei diesem Versuch konnte ich keine rasche Temperatursteigerung beobachten und habe deswegen den Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Von 70° stieg die Temperatur von selbst auf 90°. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine Stunde erhitzt und nach dem Erkalten wie gewöhnlich verarbeitet. Ich bekam 4 gr. reine Benzoësäure (Schmpt. 121°), Propionsäure konnte ich jedoch nicht fassen. Die etwas kleinere Ausbeute an Benzoësäure im Vergleich zu dem vorigen Versuch erkläre ich mir durch das Erhitzen, wodurch eine starke Verschmierung des Reaktionsproduktes veranlasst wurde.

Ungeachtet dessen, dass es noch nicht gelungen ist, etwas sicheres über die Umwandlung des aliphatischen Teiles der Ketone der Form R.CO. Alph. festzustellen, ausgenommen Aethylphenylketon, bei welchem neben Benzoësäure auch die Bildung kleiner Mengen von Essigsäure mit Sicherheit nachgewiesen wurde, habe ich die Versuche mit Ketonen dieser Klasse abgebrochen und die Spaltung mit solchen Monoketonen versucht, bei denen die Karbonylgruppe in β-Stellung zur Phenylgruppe oder entfernter davon sich befindet. Nächster Zweck dieser Versuche war, festzustellen, ob in diesen Fällen überhaupt noch Spaltung eintritt.

## II. Versuche mit Ketonen der allgemeinen Formel: $Ar.C_nH_{2n}.CO.C_nH_{2n+1}$ .

### Versuch mit Benzylmethylketon.

Für die Reaktion diente Kahlbaum'sches Präparat. 4 gr. desselben wurden zu einer Lösung der nötigen Menge Natrium (0,686 gr. = 1 Atom) in 30 gr. Methylalkohol gegeben und die hierbei stark gelb gewordene Flüssigkeit sodann mit 7,34 gr. Nitrobenzol versetzt. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit vorübergehend violett, dann orange und rot; gleichzeitig stieg die Temperatur um $2^0$ und diese Differenz gegenüber der Zimmertemperatur erhielt sich ca. eine Stunde. Nach zweitägigem Stehen war die Flüssigkeit tiefrot gefärbt; irgendeine Abscheidung war nicht wahrnehmbar.

Die eine Hälfte des Reaktionsproduktes wurde nun mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mehrmals mit Aether geschüttelt, um sie von Nitrobenzol, unverändertem Keton und Basen zu befreien, die schwachgelbe wässerige Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure gesättigt und zur Trockne auf dem Wasserbade abgedampft. Aus dem wieder gelösten Rückstand fällte verdünnte Schwefelsäure geringfügige Mengen von Benzoësäure (Schmpt $122^0$). Die aetherische Flüssigkeit schüttelte ich mit Natriumbisulfitlösung gut aus. Nach der Zersetzung der Bisultitverbindung mit Soda, Ausschütteln mit Aether, Trocknen über Chlorcalcium und Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb 1 gr. reines Benzylmethylketon zurück. Da nach diesen Ergebnissen das Benzylmethylketon bei Zimmertemperatur kaum angegriffen war, wurde die andere Hälfte des Reaetionsproduktes 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Jetzt hatte sich eine beträchtliche Menge eines krystal-

linischen Niederschlages ausgeschieden, dessen wässerige Lösung nach der Entfernung von Nitrobenzol, Keton u. s. w. durch Wasserdampfdestillation, beim Ansäuern reichliche Menge Benzoësäure vom richtigen Schmelzpunkt ergab.

Daraus folgt zunächst, dass für die Spaltung des Benzylmethylketons durch Nitrobenzol unter den angegebenen Bedingungen Erhitzten unbedingt nötig ist. Weiter ist wichtig, dass Phenylessigsäure, die im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2 . C(OH) = CH_2 \rightarrow C_6H_5 . CH_2 . COOH$$

eventuell ebenfalls hätte entstehen können, nicht erhalten wurde. Auf die zweite Hälfte des Ketons wurde bei diesem Versuch keine Rücksicht genommen. Ihre Unwandlung muss offenbar eine ganz analoge sein, wie in den vorigen Fällen.

### Versuch mit Benzylaceton.

Da das Benzylaceton nicht im Handel zu haben ist, stellte ich es mir aus Benzylidenaceton dar. Dies letztere wurde nach der Methode von Vorländer[1]) bereitet. Zu der Mischung von 200 ccm. Wasser, 300 gr. Aceton und 200 gr. Benzaldehyd fügte ich unter Kühlung und häufigem Umschütteln 100 ccm. 10%ige Natronlauge zu. Das Gemisch wurde drei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch einige Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt. Das ölige Reactionsprodukt wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und das Oel mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen des aetherischen Auszuges über Chlorcalcium wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückgebliebene Oel im Vacuum fraktioniert. Bei 10 mm. Druck ging constant bei 134—135° ein hellgelbes Oel über, welches sich aber in der Vorlage nach einigen Minuten blau und dann tiefgrün färbte. Mit Wasser geschüttelt, verlor das grüne Oel sofort seine Farbe und wurde hellgelb; beim Schütteln mit zwei Tropfen verdünnter Salzsäure nahm es aber wieder grüne Farbe an. Diese Farbenänderungen sind vielleicht auf die

[1]) Ann. 294. 275. (1897).

Bildung von Oxoniumsalzen zurückzuführen, da das Oel möglicher Weise etwas Essigsäure zurückgehalten hatte. Deswegen wurde das Oel nochmals in Aether gelöst, mit ganz schwacher Natronlauge ausgeschüttelt, getrocknet und destilliert. Jetzt behielt das bei demselben Druck und der nämlichen Temperatur übergehende Oel auch bei längerem Stehen seine ursprüngliche schwach gelbe Farbe. Ausbeute 160 gr. Schmpt 42°.

Das so gewonnene Benzylidenaceton wurde nach Harries und Eschenbach[1]) durch Reduktion mit 2½%igem Natriumamalgam in alkoholischer schwach saurer Lösung in Benzylaceton übergeführt. Aus 100 gr. angewendetem Benzylidenaceton bekam ich 31 gr. Benzylaceton. Sdpt. 234° bei 723 mm.

Für die Zwecke der oxydativen Spaltung löste ich 1,55 gr. Natrium in 30 gr. Methylalkohol und gab dazu 10 gr. Benzylaceton. Die Lösung war stark gelb gefärbt. Beim Eingiessen von 16,6 gr. Nitrobenzol von Zimmertemperatur färbte sie sich, wie im vorigen Fall (Vergl. S. 18) schwach violett, dann gelblich und schliesslich rot. Die Temperatur stieg während fünf Stunden um 4°. Nach dreitägigem Stehen wurde der geringfügige Niederschlag, der sich gebildet hatte, abfiltriert, mit etwas Methylalkohol ausgewaschen und in Wasser gelöst. Beim Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure fiel eine Säure aus, die sich wiederum als reine Benzoësäure erwies. Schmpt. 122°.

Da auch in diesem Fall die Reaction nur in ganz untergeordnetem Grade eingetreten war, erhitzte ich das Filtrat vom ursprünglichen Niederschlag am Rückflusskühler eine Stunde auf dem Wasserbade. Nun fiel reichlich ein krystallinischer Niederschlag, der auf gleiche Weise, wie oben, verarbeitet, nur Benzoësäure vom Schmpt 122° gab.

Da das Nitrobenzol ein schwaches Oxydationsmittel ist, war erwartet worden, dass statt Benzoësäure Phenylessigsäure

---

[1]) Ber. 29. 383. (1896).

oder eventuell Phenylpropionsäure als Spaltungsprodukte auftreten würden, je nachdem die Enolisierung unter Bildung von

$C_6H_5 . CH_2 . CH = C(OH) . CH_3$

oder

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C(OH) = CH_2$ erfolgt.

Diese Säuren sind aber augenscheinlich selbst spurweise nicht gebildet wurden, da sonst der Schmelzpunkt der erhaltenen Benzoësäure zweifellos stark herabgesetzt worden wäre (Schmpt. der Phenylessigsäure 74°, Schmpt. der Phenylpropionsäure 49°).

Die Benzoësäure roch im Anfang nach Essigsäure; nach eintägigem Stehen im Exsiccator verschwand der Geruch vollständig.

Das schwefelsaure Filtrat von der Benzoësäure und das alkalisch-alkoholische Filtrat von benzoësaurem Natron habe ich nicht weiter untersucht.

## III. Versuche mit Ketonen der allgemeinen Formel: $C_nH_{2n+1}.CO.C_nH_{2n+1}$ .

Um das Studium der oxydativen Spaltung mittelst Nitrobenzol bei Monoketonen mit offener Kette zu ergänzen, habe ich dieser Reaktion auch noch zwei Ketone von rein aliphatischer Natur unterworfen.

### Versuch mit Aceton.

10 gr. Aceton und eine methylalkoholische Lösung von Natriummethylat (entsprechend 4,5 gr. Na) wurden zusammengegeben und die gelb gewordene Flüssigkeit darauf mit 43 gr. Nitrobenzol versetzt. Die Temperatur sank dabei von 19° auf 15°; gleichzeitig nahm die Flüssigkeit kirschrote Farbe an. Dann stieg die Temperatur allmählig und erreichte nach drei Stunden 23°. Diese Temperatur hielt sich während der nächsten fünf Stunden, während die Zimmertemperatur stets um 3—4° niedriger war.

Bis zum nächsten Tag hatte sich ein beträchtlicher Niederschlag abgeschieden, der abfiltriert und mit etwas Methylalkohol nachgewaschen wurde. Bei der Untersuchung erwies er sich als reines Natriumcarbonat. In der alkoholischen Flüssigkeit konnte ich sämmtliche Reduktionsstufen des Nitrobenzols bis zu Anilin nachweisen.

### Versuch mit Methylaceton.

Noch deutlicher, wie beim vorigen Versuch, zeigte sich die Tatsache, dass auch rein aliphatische Ketone unter dem Einfluss des Nitrobenzols bei Gegenwart von Natriumalkylat einer oxydativen Spaltung unterliegen, beim Methylaceton,

wenn auch die Spaltungsprodukte nicht quantitativ isoliert werden konnten.

Die mit Natriummethylat versetzte methylalkoholische Lösung des Methylacetons (auf 10 gr. Methylaceton waren 3,2 gr. Natrium in 30 gr. Methylalkohol genommen worden) besitzt nur eine ganz schwach gelbe Farbe. Nach Zusatz von 34 gr. Nitrobenzol färbte sich die Flüssigkeit kirschrot. Im Anfang war keine Temperatursteigerung wahrnehmbar- nach 20 Minuten begann die Temperatur jedoch in folgendem Tempo anzusteigen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| nach | 40 | Min. | von | Beginn | an 35° |
| „ | 50 | „ | „ | „ | „ 38° |
| „ | 55 | „ | „ | „ | „ 40° |
| „ | 65 | „ | „ | „ | „ 45° |
| „ | 70 | „ | „ | „ | „ 50°. |

Dann stieg die Temperatur fast momentan auf 60° und der ganze Kolbeninhalt kam zum Kochen. Gleichzeitig schied sich ein weisser Niederschlag am Boden des Gefässes ab.

Das Reactionsprodukt wurde, nachdem der Kolben mit einer Chlorcalcium- und Kaliröhre versehen war, über Nacht stehen gelassen. Der abgesetzte Niederschlag wurde dann abgesaugt und mit etwas Methylalkohol nachgewaschen. In Wasser löste er sich sehr leicht. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure schäumte die Flüssigkeit sehr stark auf, was auf grosse Mengen von Kohlensäure deutet, welche als Reactionsprodukt zu betrachten ist, da der Kolbeninhalt gegen atmosphärische Luft sorgfältig geschützt war (vergl. oben). Beim Erhitzen der angesäuerten Flüssigkeit entwickelten sich sauer riechende, angefeuchtetes blaues Lackmuspapier rötende Dämpfe.

Durch die angesäuerte Flüssigkeit leitete ich Wasserdampf hindurch. Es ging ein sauer reagierendes Destillat über, das stark reducierende Eigenschaften besass, was auf Ameisensäure deutet. Doch will ich dieselbe, obwohl bei diesem Versuch auffallend grosse Mengen davon entstanden waren, nicht unbedingt als Spaltungsprodukt des Methylacetons bezeichnen, da Spuren von Ameisensäure auch in sämmt-

lichen früheren Versuchen nachweisbar waren, wo ich geneigt bin, deren Entstehung auf Verseifung von Isonitrilen zurückzuführen, die bei der Reaction stets auftreten.

Um auf Essig- und eventuell Propionsäure zu prüfen, wurden die sauren Destillate nahezu mit Natriumcarbonat neutralisiert, eingeengt und mit Kaliumpermanganat behandelt, um die Ameisensäure zu zerstören.[1]) Die abfiltrierte wässerige Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure abermals einer Wasserdampfdestillation unterworfen, die sauren Destillate genau mit Soda neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Mit zwei Tropfen Alkohol und concentrierter Schwefelsäure im Reagensglase schwach erhitzt, gab das feste Salz deutliche Esterreaction. Ausserdem lieferte es beim Erhitzen mit Arsentrioxyd den bekannten Kakodylgeruch. Diese Reactionen weisen deutlich auf Anwesenheit von Essigsäure hin.

Es geht also aus den zwei letzten Versuchen hervor, dass die aliphatischen Ketone — wenigstens ihre niederen Glieder — durch Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumalkylat schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung gespalten werden.

[1]) Lieben, Mon. f. Chem. 14. 747. (1893).

# IV. Versuch mit Triphenylaethanon $C_6H_5.CO.CH.(C_6H_5)_2$.

Wie aus den vorhergehenden Versuchen ersichtlich ist, war es bei einigen derselben möglich, auch die der zweiten Hälfte der Ketone entsprechenden Spaltungsprodukte in Form von Essigsäure und eventuell auch Ameisensäure zu fassen; jedoch auch in diesen Fällen in stets nur sehr geringen Mengen. Um nun einen Anhaltspunkt zu haben, ob dies in einer primären Bildung von Aldehyd seinen Grund hat, der dann verharzt, wie schon oben als wahrscheinlich hingestellt wurde, suchte ich für den nächsten Versuch eine Verbindung, bei welcher die Karbonylgruppe unmittelbar mit einer CH-Gruppe verbunden ist, damit bei der oxydativen Spaltung die Aldehydbildung vermieden werden konnte. Ich entschloss mich für Triphenylaethanon, da bei dieser Verbindung durch Anlagerung von Sauerstoff an die Enolforn nach dem Schema:

$$3\,C_6H_5\,.\,C(OH)=C\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} + 4\,C_6H_5\,.\,NO_2$$

$$= 3\,C_6H_5\,.\,COOH + 3\,C_6H_5\,.\,CO\,.\,C_6H_5 + 2\,C_6H_5\,.\,\underset{\diagdown O \diagup}{N{-}N}\,.\,C_6H_5$$

einerseits Benzoësäure, anderseits Benzophenon entstehen sollten, Verbindungen, welche leicht zu isolieren sind und unter den Bedingungen des Versuches als beständig erachtet werden konnten.

Das Triphenylaethanon wurde nach der Methode von Biltz[1]) dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert schmolz es bei 135°.

---

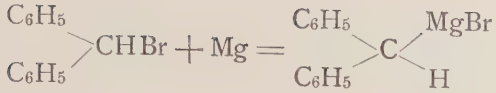
1) Ber. 32. 654. (1899).

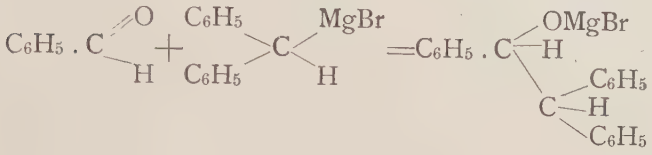
Zu dem in Methylalkohol gelösten Produkt (1 gr.) wurde eine entsprechende Menge von Natriummethylat (0,085 gr. Na) zugesetzt. Beim Zugeben von Nitrobenzol (0,603 gr.) zu der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit war weder eine Farbenänderung noch Temperatursteigerung wahrzunehmen. Die Verarbeitung, welche ich nach einigen Tagen unternahm, hat gezeigt, dass eine Reaction überhaupt nicht stattgefunden hatte, da ich das Triphenylaethanon unverändert zurückgewinnen konnte.

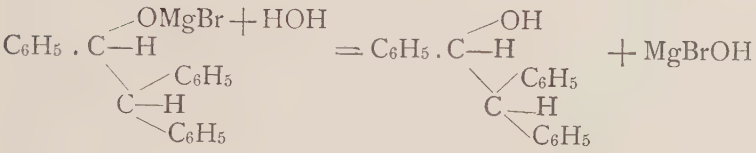
Darauf stellte ich einen zweiten Versuch mit der doppelten Mengen der Ausgangsmaterialien an und erhitzte zur Erzielung einer Reaction den Kolben etwa eine Stunde auf dem Wasserbade. Auch das hatte jedoch keinen Erfolg, sondern das Triphenylaethanon blieb unverändert, wie beim ersten Versuch.

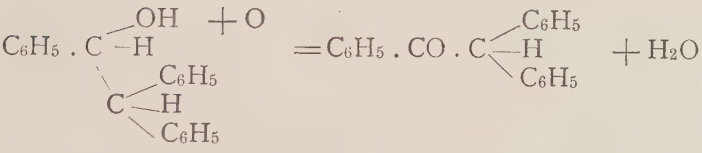
Um sicher zu sein, dass ich wirklich mit diesem Körper operiert hatte, unternahm ich eine Oxydation meines Ausgangsproduktes mit Salpetersäure. 3 gr. des Produktes wurden in 12 gr. Eisessig gelöst mit 5 gr. conc. Salpetersäure versetzt und etwa 15 Min. in gelindem Sieden gehalten. Nach dem Eingiessen in Wasser schied sich ein Oel aus, welches aus verdünntem Alkohol krystallisiert erhalten werden konnte und den Schmelzpunkt 85° des zu erwartenden Phenylbenzoïns besass. Es war also damit bewiesen, dass mein Produkt Triphenylaethanon war.

Bevor ich diesen Körper nach der obigen Vorschrift von Biltz darstellte, hatte ich versucht, ihn mittelst der Grignard'schen Reaction durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die Magnesiumverbindung des Diphenylbrommethans, Verseifung und darauffolgende Oxydation des zu erwartenden sekundären Alkohols zu erhalten. Folgende Gleichungen drücken diesen Reactionsverlauf aus:









Triphenylaethanol Triphenylaethanon.

Da jedoch diese Synthese in ganz anderer Richtung verlaufen ist und zu einem ganz unerwarteten Produkte führte, so halte ich es nicht für überflüssig, sie an dieser Stelle näher zu beschreiben. Diphenylmethan wurde nach Radziewanowsky[1]) dargestellt und nach Nef[2]) in Diphenylbrommethan umgewandelt. Das Produkt schmolz in Uebereinstimmung mit den Angaben Nefs bei 45° und siedete bei 158—163° (Barometerstand 7—9 mm.). Für den Siedepunkt gibt Nef 170° bei einem Bar. von 10 mm., und 184° bei einem Bar. von 20 mm. an.

5 gr. Diphenylbrommethan wurden in 10 gr. absolut trockenem Aether gelöst und die nötige Menge von Magnesiumband 0,988 gr. zugesetzt. Nach Impfung mit einem

[1]) Ber. 28. 1136. (1895).
[2]) Ann. 298. 232. (1897).

Körnchen Jod fand lebhafte Reaction unter Wärmeentwickelung und gleichzeitiger Abscheidung eines weissen Körpers statt. Nach der Beendigung der Reaction und gelindem Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, wie es bei der Grignard'schen Reaction üblich ist, sah ich, dass sehr viel Magnesium unangegriffen geblieben war. Diese Tatsache erklärte ich mir dadurch, dass das ausgeschiedene Produkt das weitere Angreifen von Magnesium verhindert habe und stellte deswegen einen zweiten Versuch mit Magnesium gries an, welcher vorher mit absol. Alkohol ausgekocht und getrocknet worden war; doch auch hier war die Erscheinung von Anfang an die gleiche. Dessen ungeachtet habe ich nun das Reactionsprodukt unter Kühlung mit frisch destilliertem Benzaldehyd (4,29 gr. in 20 ccm. absol. Aether) und dann mit der berechneten Menge Essigsäure (1,47 gr. 50%iger Säure) versetzt, das Produkt hierauf mit Aether aufgenommen, von Benzaldehyd durch Bisulflt befreit, getrocknet und den Aether abgedampft.

Es hinterblieb in einer Menge von 3 gr. ein weisser Körper von vollkommen neutralem Charakter, der bei 207° schmolz. Da eine auffallend grosse Menge von Magnesium unangegriffen geblieben war und der Schmelzpunkt des enthaltenden Produktes genau mit dem des Tetraphenylaethans übereinstimmte, war es nicht ausgeschlossen, dass Magnesium auf Diphenylbrommethan ausschliesslich im Sinne der Fittig'schen Synthese eingewirkt hatte und Tetraphenylaethan entstanden war, wobei nur die Hälfte Mg verbraucht wird:

$$2\,(C_6H_5)_2.CHBr + Mg = (C_6H_5)_2.CH.CH.(C_6H_5)_2 + MgBr_2 \quad .$$

Die Elementaranalyse dieses sogleich fast rein erhaltenen Produktes bestätigte diese Annahme.

| Gef. | Ber. für $(C_6H_5)_2.CH.CH.(C_6H_5)_2$ |
|---|---|
| C = 92,79 % | 93,41 % |
| H = 6,61 % | 6,59 % |

Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig lässt sich der Körper in schönen schneeweissen Nadeln erhalten.

Da man aus 5 gr. Diphenylbrommethan theoretisch 3,3 gr. Tetraphenylaethan bekommen muss, ich aber 3 gr. erhielt, so verläuft die Reaktion praktisch quantitativ. Wegen ihrer Einfachheit und Schnelligkeit kann sie zur Darstellung dieses Körpers empfohlen werden.

# V. Versuch mit Benzoïn $C_6H_5.CO.CH(OH).C_6H_5$.

Aus analogen Gründen, wie beim Triphenylaethanon, habe ich noch Benzoïn der Einwirkung von Nitrobenzol und Natriummethylat unterworfen. Durch Anlagerung von Sauerstoff an das enolisierte Benzoïn hoffte ich aus beiden Hälften Benzoësäure entstehen zu sehen:

$$C_6H_5 . C(OH) = C(OH) . C_6H_5 + O_2 = 2\ C_6H_5 . COOH$$

Enolform des Benzoïns.

Es ist zwar bekannt, dass das Benzoïn bei stundenlangem Kochen mit sehr starker Kalilauge [1]), oder Erhitzen mit alkoholischem Kali im Druckrohr [2]) in Benzoësäure, Benzilsäure und andere Produkte übergeführt wird. Unter den in dieser Arbeit erwähnten Bedingungen schien jedoch speziell eine Spaltung im Sinne der obigen Gleichung begünstigt zu sein. Die Reaction wurde in üblicher Weise ausgeführt.

Auf 5 gr. Benzoïn (3 Mol.) kamen 1,08 gr. Natrium (2 Atome) und 3,8 gr. Nitrobenzol (4 Mol.) zur Verwendung. Die Lösung von Benzoïn in Natriummethylat war ganz schwach gelb gefärbt. Auf Zusatz von Nitrobenzol wurden keine Farbenänderungen und ebenso keine Temperatursteigerung beobachtet. Nach zweistündigem Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade wurde das Reactionsprodukt nach schnellem Abdampfen des Methylalkohols mit Wasser aufgenommen, abfiltriert und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich eine weisse Säure ab, die nach dem

[1]) Klinger, Ber. 19. 1868 (1886); Knoevenagel und Arndts, Ber. 35. 1983 (1902).

[2]) Jena und Limpricht, Ann. 155. 96. (1870).

Trocknen 4 gr. wog. Die Säure schmolz bei 105° und zeigte deutliche Reaction auf Benzilsäure (rote Färbung beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure). Beim wiederholten Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt der Säure fortgesetzt, bis er nach viermaliger Krystallisation bei 150° konstant wurde. Die Analyse des Rohproduktes zeigte, dass auch dieses schon trotz seines bei 105° liegenden Schmelzpunktes hauptsächlich aus Benzilsäure bestand:

0,1275 gr. Sbst. gaben 0,3426 gr. $CO_2$ und 0,0653 gr. $H_2O$

| Gef. | Ber. für $(C_6H_5)_2 . C(OH) . COOH$ | Ber. für $C_6H_5 . COOH$ |
|---|---|---|
| C=73,24 | 73,68 | 68,85 |
| H= 5,69 | 5,26 | 4,92 |

Um festzustellen, ob die Bildung der Benzilsäure durch das Nitrobenzol bewirkt wurde, habe ich noch einen zweiten Versuch mit denselben Mengen der Ausgangsmaterialien, aber unter Weglassung des Nitrobenzols angestellt und die Verarbeitung genau wie vorher durchgeführt. Die Reaction verlief bei diesem Versuche ganz anders. Ich bekam zwar in einer Menge von etwa 4 gr. eine Säure vom Schmelzpunkt 104° in der die Reaction mit conc. Schwefelsäure das Vorhandensein von Benzilsäure anzeigte, die weitere Untersuchung ergab aber, dass fast ausschliesslich Benzoësäure vorlag, da die Säure schon nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser einen konstanten Schmelzpunkt von 122° zeigte und mit conc. Schwefelsäure keine Benzilsäurereaction mehr gab. Die Mengen der letzteren bei diesem Versuch waren so minimal, dass die Säure nicht isoliert werden konnte.

Die Analyse des Rohproduktes lieferte folgende Resultate:

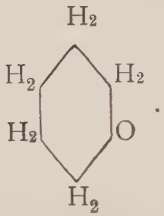
I. 0,1573 gr. Sbst. gaben 0,3995 gr. $CO_2$ und 0,0767 gr. $H_2O$
II. 0,1157 gr. „ „ 0,2942 gr. „ „ 0,0560 gr. „

| | Gef. | | |
|---|---|---|---|
| I | C = 69,26 | II | 69,34 |
| | H = 5,41 | | 5,37 |

(Vrgl. oben.)

# VI. Versuche mit cyclischen Ketonen.

**Versuch mit Cyclohexanon**




Nachdem ich die Einwirkung des Nitrobenzols bei Gegenwart von Natriummethylat bei offenen Ketonen studiert hatte, schien es mir interessant, diese Reaction noch bei einigen cyclischen Ketonen zu verfolgen.

Für den ersten Versuch wählte ich den einfachsten Vertreter dieser Klasse, Cyclohexanon. Diesen Körper stellte ich durch Oxydation von Cyclohexanol dar, das seinerseits nach der Methode von Sabatier und Senderens[1]), durch Ueberleiten von Phenoldämpfen mit Wasserstoff über feinverteiltes Nickel dargestellt worden war. Obwohl hinsichtlich der Darstellung dieser Körper kein Mangel an Vorschriften ist, will ich mir doch erlauben, auf dieselbe noch einmal kurz einzugehen, da ich dabei einige vielleicht nicht unwesentliche Abänderungen vorgenommen habe.

Die Reduktion wurde in einer Glasröhre von 1 Meter Länge und 2,5 cm. Durchmesser ausgeführt. Das Erhitzen der Röhre wurde in einer Eisenblechmuffel mit drei für Thermometer bestimmten Tuben vorgenommen, die so angeordnet waren, dass sich die Quecksilbergefässe der Thermometer dicht neben der zu erhitzenden Röhre befanden. Die Glasröhre war mittelst Korken in die Muffel eingesetzt. Die Dimensionen der Muffel (Länge 85 cm., Durchmesser 10 cm.), waren so abgepasst, dass sie in einen Verbrennungsofen eingelegt werden konnte. Die Röhre wurde mit Nickelbimsstein

[1]) Ann. de chim. et de phys. Serie VIII. B. 4. 373. (1905).

(Stücke von Bohnengrösse) in einer Länge von 80 cm. gefüllt. Der Bimsstein wurde zur Entfernung von fremden Substanzen zuerst mit conc. Salpetersäure zwei Stunden ausgekocht, dann mit destilliertem Wasser nachgewaschen und hierauf getrocknet und geglüht. Noch heiss bringt man ihn in eine ziemlich concentrierte Lösung von Nickelnitrat, kocht etwa eine Stunde aus, filtriert, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab und glüht zur Ueberführung des Nitrats in Oxyd im Porzellantiegel portionsweise vor dem Gebläse gut aus. Das auf dem Bimsstein niedergeschlagene Nickeloxyd wird durch Wasserstoff bei einer Temperatur von 280—300° reduciert. Da Halogene, Schwefel und andere Beimengungen auf das Nickel sehr schädlich wirken und unter Umständen seine Aktivität ganz vernichten können, wurde der Wasserstoff durch folgende Agentien gereinigt: 1) Kalilauge (1 : 3), 2) mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung, 3) alkalische Kaliumpermanganatlösung, 4) mit Schwefelsäure angesäuerte Bichromatlösung, 5) conc. Schwefelsäure, 6) festes Kaliumhydroxyd. Die Reduktion des Nickeloxyds dauerte etwa 7—8 Stunden.

Als Vorratsgefäss für das zu hydrierende Phenol schaltete ich der Reduktionsröhre ein Rundkölbchen von 50 ccm. Inhalt vor, dessen dreifach durchbohrter Kork mit einem kleinen Tropftrichter, einer bis zum Boden reichenden Einleitungsröhre für Wasserstoff und einer Ableitungsröhre versehen war.

Die erste Portion Phenol wurde direkt in fester Form in das Kölbchen eingebracht, die weiteren Portionen wurden mittelst Tropftrichter, in etwas gebildetem Cyclohexanol gelöst, nachgefüllt. Das Kölbchen wurde im Luftbade erhitzt. Die dabei eingehaltene Temperatur wurde so bemessen, dass durch den Wasserstoffstrom (etwa 200 ccm. pro Minute) eine genügende Menge Phenoldämpfe mitgerissen und in die Reduktionsröhre geführt wurden. Hierzu war im Anfang, als noch viel Phenol im Kölbchen vorhanden war, eine Temperatur von 140° ausreichend; zum Schluss musste sie allmählich bis auf 180° gesteigert werden. Die Temperatur in der Reduktionsröhre wurde konstant auf 150—160° gehalten. Das hydrierte Produkt condensierte sich in einem Walter'schen

Kühler, der mittelst eines Vorstosses an die Reduktionsröhre angeschlossen war. Am besten reguliert man so, dass 5—6 Tropfen pro Minute übergehen. Man kann dann bei 8 stündiger Arbeitszeit etwa 100 gr. Phenol verarbeiten.

Das so gewonnene Produkt ist ziemlich rein und enthält hauptsächlich Cycloxanol. Von unverändertem Phenol wird es in der Weise getrennt, dass man das Reactionsprodukt mit Natronlauge stark alkalisch macht und kurze Zeit mit Wasserdampf behandelt; Cyclohexanol geht über, wird mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit geglühtem Glaubersalz fraktioniert. Die zwischen 150—165° übergehende Fraktion wurde auf Cyclohexanon verarbeitet.

Zur Darstellung dieses Körpers habe ich zuerst die Methode von Sabatier und Senderens[1]) angewendet: Ueberleiten von Cyclohexanol ohne Wasserstoff über reduciertes auf 300—330° erhitztes Kupfer. Die Kupferbimssteinröhre wurde in gleicher Weise, wie die Nickelbimssteinröhre vorbereitet. Ich fand aber diese Methode mit grossen Verlusten verbunden, da Cyclohexanol teils in Phenol und Benzol umgewandelt wird, teils eine Spaltung unter Bildung von Aceton erleidet. Ich versuchte deswegen die Oxydation des Cyclohexanols zu Cyclohexanon mittelst Beckmann'scher Chromsäuremischung[2]) auszuführen. Da die Reaction sehr glatt und schnell vor sich geht, will ich sie hier kurz beschreiben. Auf 10 gr. Cyclohexanol nahm ich 10 gr. Natriumbichromat und 14 gr. conc. Schwefelsäure in 60 gr. Wasser. Zu dem Gemisch von Natriumbichromat und Schwefelsäure, das sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben befindet, gibt man die entsprechende Menge Cyclohexanol und schüttelt. An der Oberfläche tritt momentan Schwarzfärbung ein und die Flüssigkeit erwärmt sich dabei bis 64°. Man schüttelt noch einige Zeit gut durch, bis nach etwa 15 Minuten die Temperatur zu sinken beginnt. Dann destilliert man das entstandene Cyclohexanon mit Wasserdampf über, schüttelt das Destillat

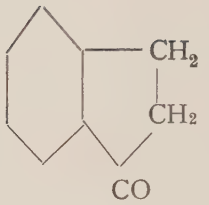
[1]) Ann, de chim. et de phys. Serie VIII. B. 4. 372 (1905).
[2]) Beckmann, Ann. 250. 325. (1889).

nach Zugabe von Glaubersalz mit Aether aus, trocknet mit geglühtem Natriumsulfat und fraktnoniert. Cyclohexanon geht bei 154—155° über. Ausbeute 60—65% der Theorie. Man verarbeitet am besten nicht mehr wie 50 gr. Cyclohexanol auf einmal.

Einwirkung des Nitrobenzols. Zu der schwach gelb gefärbten Lösung von Cyclohexanon (20 gr.) in Natriummethylat (4,7 gr. Na) wurde Nitrobenzol (50 gr.) zugesetzt, wobei die Temperatur von 20° auf 15° sank und folgende Farbenänderungen beobachtet werden konnten. Bei den ersten Tropfen nahm die Flüssigkeit eine schwach blaue Farbe an, bei weiterem Zusatz von Nitrobenzol wurde sie dann zuerst dunkelblau hierauf violett unb schliesslich rotbraun. Eine Temperatursteigerung über Zimmerwärme konnte nicht wahrgenommen werden. Da nach eintägigem Stehen die Flüssigkeit noch vollkommen klar war, wurde sie eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Am Boden des Gefässes hatte sich dann eine braune, Alkalisalz enthaltende Masse abgesetzt. Sie wurde von der Flüssigkeit abfiltriert, in Wasser gelöst und zur Entfernung von Reduktionsprodukten des Nitrobenzols mit Wasserdampf behandelt. Bei der fraktionierten Fällung der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure schied sich wieder nur eine braune Masse ab, deren Natur nicht bestimmt werden konnte. Jedenfalls war von der erwarteten Adipinsäure keine Spur vorhanden.

Da das Cyclohexanon unter dem Einfluss von Natriummethylat condensiert wird, wurde der zweite Versuch so angeordnet, dass ich zu der Lösung von Cyclohexanon und Nitrobenzol die entsprechende Menge von Natriummethylat ganz langsam zutropfen liess. Doch waren die Erscheinungen dabei ganz die nämlichen, wie bei dem ersten Versuch und bei der Verarbeitung erhielt ich dieselben Resultate.

**Versuch mit α-Hydrindon**




Die als Ausgangsmaterial für α-Hydrindon nötige Hydrozimmtsäure wurde nach Erlenmeyer[1]) dargestellt. Aus 100 gr. Zimmtsäure bekam ich 84 gr. reine Hydrozimmtsäure. Diese wurde dann nach Kipping[2]) in Hydrozimmtsäurechlorid und weiter in α-Hydrindon umgewandelt. 50 gr. Hydrozimmtsäurechlorid gaben hierbei 22 gr. α-Hydrindon vom Schmelzpunkt 40°.

Beim Zugeben von α-Hydrindon (5 gr.) zu Natriummethylatlösung (0,87 gr. Na) färbte sich die Flüssigkeit unter Abkühlung dunkel grünlichgelb; nach Zusatz von Nitrobenzol (9,3 gr.) rötlichbraun. Die Temperatur stieg dabei in folgendem Tempo auf:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nach | 15 | Minuten | von | Beginn | an 24,5° |
| „ | 25 | „ | „ | „ | „ 27° |
| „ | 35 | „ | „ | „ | „ 30° |
| „ | 40 | „ | „ | „ | „ 33° |
| „ | 45 | „ | „ | „ | „ 38° |
| „ | 50 | „ | „ | „ | „ 45° |
| „ | 52 | „ | „ | „ | „ 50° |
| „ | 54 | „ | „ | „ | „ 55° |
| „ | 56 | „ | „ | „ | „ 60° |

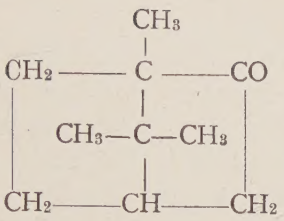
Diese starke Temperatursteigerung weist entschieden auf eine stattgefundene Reaction hin, jedoch waren alle Bemühungen Phtalsäure oder eventuell Phenylessigorthocarbonsäure nachzuweisen, ergebnislos. Wahrscheinlich ist das α-Hydrindon, ebenso wie das Cyclohexanon, unter dem Einfluss von Natriummethylat condensiert worden.

---

[1]) Ann. 121. 375. (1862).

[2]) Journ. of the chem. Soc. Transactions 65, 485. (1894).

**Versuch mit Kampfer**



Zu der Lösung von Kampfer (20 gr.) und Natriummethylat (3 gr. Na) wurde Nitrobenzol (40 gr.) zugesetzt. Die schwach gelbe Lösung wurde nach einigem Stehen zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Flüssigkeit war auch nach dieser Operation vollkommen klar, des ferneren war keine Farbenänderung zu konstatieren. Bei der Verarbeitung wurde die angewandte Kampfermenge zurückgewonnen.

---

Wie aus den ausgeführten Versuchen ersichtlich ist, findet bei Ketonen mit offener Kette, wenn sie rein aliphatischer oder gemischter Natur sind, unter dem Einfluss von Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumalkylat eine oxydative Spaltung, bezw. im Falle des Benzoïns Oxydation unter Verschiebung einer Phenylgruppe statt. Einige Ketone reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung, bei anderen ist Wärmezufuhr nötig. Völlig indifferent verhielt sich, auch bei längerem Kochen, das Triphenylaethanon. Diese Tatsache ist um so auffallender, als einige Forscher geneigt sind, diese Verbindung als ungesättigten Alkohol der Form: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = C(OH) . C_6H_5$ zu betrachten, in welchem also schon von vornherein die Doppelbindung vorhanden ist, die als der Angriffspunkt der oxydativen Spaltung zu betrachten ist.

Die der zweiten Hälfte der Ketone entsprechenden Produkte konnten auch bei den vorstehenden Versuchen mit Ausnahme von Aethylphenylketon und Methylaceton, nicht isoliert werden[1]). Die starke Harzbildung, die auftritt, ist entschieden auf die Umwandlung dieser zweiten Hälfte und nicht etwa auf die Reduktionsprodukte des Nitrobenzols zurückzuführen, da gerade bei den Versuchen, bei welchen, wie im Falle des Triphenylaethanons und des Kampfers, die angewendeten Ketone nicht reagiert haben, keine Harzbildung zu konstatieren war.

Den cyclischen Ketonen kommt die Fähigkeit, unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen im Sinne der offenen Ketone zu reagieren, anscheinend nicht zu. Im Falle des Cyclohexanons und des α-Hydrindons ist dies wohl in der leichten Kondensierbarkeit dieser Ketone unter dem Einfluss des Natriummethylates begründet.

[1]) Vergl. Rohde und Antonaz, Ber. 40. 2333 (1907).